PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number:

07-138464

(43)Date of publication of application: 30.05.1995

(51)Int.CI.

CO8L 69/00 CO8K 5/13

CO8K 5/50

(21)Application number: 06-126155

(71)Applicant: DOW CHEM CO:THE

(22)Date of filing:

08.06.1994

(72)Inventor: EIFFLER JUERGEN

LEE ROBIN J

(30)Priority

Priority number: 93 73852

Priority date: 08.06.1993

Priority country: US

(54) POLYCARBONATE COMPOSITION

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the stabilized title composition with no yellowing and degradation by heat and ultraviolet rays containing a polycarbonate and a stabilizer composition comprising a specific phosphine and a hindered phenol.

CONSTITUTION: This composition comprises (A) a polycarbonate and (B) a substantially epoxide—free stabilizer composition comprising (i) a phosphine of the formula: PR1R2R3 (wherein R1, R2 and R3 are each alkyl, cycloalkyl, aryl, arylalkyl or the like) (preferably triethylenephosphine, triamylphosphine or the like, especially preferably triphenylphosphine) and (ii) a hindered phenol (preferably 2,6-di-tert-butyl-4-methylphenol and or like). Moreover, a weight ratio of component i to component ii in component B is preferably 0.2:1 to 5:1 and the composition preferably contains an organic light diffuser.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

16.03.2001

[Date of sending the examiner's decision of

rejection]

[Kind of final disposal of application other than

the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

3313887

[Date of registration]

31.05.2002

[Number of appeal against examiner's decision

of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's

decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12)公開特許公報(A)

庁内整理番号

(11)特許出願公開番号

特開平7-138464

(43)公開日 平成7年(1995)5月30日

(51) Int. Cl. 6

識別記号

KKM

CO8L 69/00 C08K 5/13

KKJ

5/50

FΙ

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数 6 OL (全→1頁)

(21)出願番号

特願平6-126155

(22)出願日

平成6年(1994)6月8日

(31)優先権主張番号 073852

(32)優先日

1993年6月8日

(33)優先権主張国

米国(US)

(71)出願人 59000020

ザ ダウ ケミカル カンパニー

THE DOW CHEMICAL CO

MPANY

アメリカ合衆国, ミシガン 48640,

ミッドランド, アポット ロード, ダウ

センター 2030

(72)発明者 ユエルゲン・アイフラー

ドイツ連邦共和国2160 シュターデ,

ヴァーグナーシュトラーセ 56

(74)代理人 弁理士 湯浅 恭三 (外6名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】ポリカーポネート組成物

(57)【要約】

【目的】 本発明はポリカーポネート組成物を提供す

【構成】 本発明のポリマー組成物は、

A. ポリカーポネート;および

B. (a) 一般式

PR'R'R'

(I)

(式中、R', R', およびR'は、互いに独立にアルキ ル基、シクロアルキル基、アリール基、アリールアルキ ル基、あるいは芳香環が1つ以上のハロゲンおよび/ま たは1つ以上のアルキル基もしくはアルコキシ基で置換 されているアリール基である)で示されるホスフィン; および(b) ヒンダードフェノール

を含有した安定剤組成物;を含む。必要に応じて、有機 光拡散剤がポリカーポネートに混合される。

1.0

1

【特許請求の範囲】

٠,

【 請求項1 】 A. ポリカーボネート;および B. (a) 一般式 PR'R'R' (I)

(式中、R¹, R¹, およびR¹は、互いに独立にアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アリールアルキル基、あるいは芳香環が1つ以上のハロゲンおよび/または1つ以上のアルキル基もしくはアルコキシ基で置換されているアリール基である)で示されるホスフィン;および(b) ヒンダードフェノールを含有した実質的にエポキシドを含まない安定剤組成物;を含んだポリマー組成物。

【請求項2】 ホスフィン(a) とヒンダードフェノール(b) との重量比が $0.2:1\sim5:1$ である、請求項1記載のポリマー組成物。

【請求項3】 有機光拡散剤をさらに含有した、請求項 1記載のポリマー組成物。

【請求項4】 請求項1~3のいずれか一項に記載のポリマー組成物から得られる造形品。

【請求項5】 (a) 一般式 PR'R'R' (I)

(式中、R¹, R¹, およびR¹は、互いに独立にアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アリールアルキル基、あるいは芳香環が1つ以上のハロゲンおよび/または1つ以上のアルキル基もしくはアルコキシ基で置換されているアリール基である)で示されるホスフィン;および

(b) ヒンダードフェノール

を含有した実質的にエポキシドを含まない安定剤組成物とポリカーボネートとをブレンドし、次いでこのブレンド物をペレットやグラニュールに加工する工程を含む、ポリカーボネートを着色が起こらないよう安定化する方法。

【請求項6】 得られたペレットやグラニュールを造形品に形成する工程をさらに含む、請求項5記載の方法。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【産業上の利用分野】本発明は、安定剤組成物を含有したポリカーボネート組成物、前記ポリカーボネート組成物から製造される造形品、およびポリカーボネートを着色が起こらないよう安定化する方法に関する。

[0002]

【従来の技術】当業界において一般的に知られているように、公知の熱可塑性ポリマーのほとんどは、熱、温気、および/または紫外線にさらされるとある程度の影響を受ける。熱および/または紫外線によるポリマーの劣化が起こると、しばしばポリマーが黄変し、その分子マス(molar mass)の崩壊をきたす。したがって、通常は熱可塑性ポリマーを安定剤で処理する。従来技術においては、種々の熱可塑性ポリマーに対して多 50

種多様な安定剤が提唱されている。例えば、ポリカーボ ネートを熱または熱酸化による崩壊が起こらないよう安 定化するために、ある特定の有機ホスファイト、有機ホ スホナイト(phosphonite)、または有機ホ スフィン(必要に応じて、エポキシドやポリジアルキル シロキサンと組み合わせる)を使用することが提唱され ている。例えばホスフィンによるポリカーポネートの安 定化が、米国特許第4,092,288号および米国特 許第4、627、949号に開示されている。ホスフィ ンによって安定化されたポリカーボネート造形品は、比 較的長い時間にわたって髙温にさらされるようなすべて の場合に対して有用であること、そしてさらに、特に光 の分野において高い透明性が必要とされるすべての物品 (例えば、ポリカーボネートシートを有するランプカバ ーや透明板ガラス)に対して有用である、ということが 米国特許第4,627,949号に開示されている。

9

【0003】さらに、ポリカーボネートは沸騰水と接触させると加水分解を起こすことが知られている。ポリカーボネートの加水分解は、熱安定剤(例えばホスファイ20トやホスホナイト)が存在すると加速される。エポキシドや有機ケイ素化合物が、ポリカーボネートを加水分解が起こらないよう安定化することが知られている。

【0004】さらに、紫外線が特に酸素や湿気と組合わさって影響を及ぼすと、ポリカーボネートが光酸化によって攻撃を受けることも知られている。ベンゾトリアゾール系やベンゾフェノン系の他に、アクリル酸エステルやマロン酸誘導体も紫外線安定剤として提唱されている。

【0005】米国特許第4,722,955号は、カー30 ボネートポリマー、熱安定化用リン化合物、内部非環エーテル結合(internal acyclic ether linkage)を有するエポキシ化合物、および必要に応じてヒンダードフェノール、を含んだカーボネートポリマー組成物を開示している。リン化合物は、有機ホスフィン、有機ホスフェート、または好である。これらのカーボネートポリマー組成物は、他の公知のカーボネートポリマー組成物と比較して、優れた光学的性質と改良された光学的安定性を有するけれども、かなり高い温度(例えば280℃以上)におけるこれら組成物の着色安定性(color stability)はまだ、望ましいとされるほどには高くない。

[0006]

【発明が解決しようとする課題】したがって本発明の目的は、高い着色安定性を有するポリカーポネート組成物を提供することにある。本発明の他の目的は、極めて高い温度でも、ポリカーポネートを着色が起こらないよう安定化する安定剤組成物、を含んだポリカーポネート組成物を提供することにある。

0 [0007]

【課題を解決するための手段】本発明の1つの態様は、

A. ポリカーボネート;および

B. (a) 一般式

PR'R'R' (I)

(式中、R¹, R¹, およびR¹は、互いに独立にアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アリールアルキル基、あるいは芳香環が1つ以上のハロゲンおよび/または1つ以上のアルキル基もしくはアルコキシ基で置換されているアリール基である)で示されるホスフィン;および(b) ヒンダードフェノールを含有した実質的 10にエポキシドを含まない安定剤組成物;を含んだポリマー組成物に関する。

【0008】本発明の他の態様は、ポリカーポネートを 着色が起こらないよう安定化するために、上記の安定剤 組成物を使用することに関する。

【0009】本発明のさらに他の態様は、有効量の安定 剤組成物とポリカーポネートとをプレンドし、そして必 要に応じてこのプレンド物をペレットもしくはグラニュ ールに、および/または造形品に加工する工程を含む、 ポリカーポネートを着色が起こらないよう安定化する方 20 法に関する。

【0010】本発明のさらに他の態様は、本発明のポリマー組成物から製造された造形品である。

【0011】驚くべきことに、(a) ホスフィンと

(b) ヒンダードフェノールとを組み合わせたほうが、 (a) ホスフィン単独または(b) フェノール単独の場 合に比べて、ポリカーボネートを着色が起こらないよう 安定化するのが予想外により一層有効であることが見い だされた。安定剤組成物中に含まれる二成分の相乗効果 によって与えられるポリカーポネートの着色安定性のア ップは、種々のポリカーボネート組成物を熱にさらした 後の該組成物の黄色度指数を比較することによって明ら かとなる。一般に、(a) ホスフィンと(b) ヒンダー ドフェノールの組み合わせ物を含有したポリカーボネー ト組成物は、(a)ホスフィン単独又は(b)ヒンダー ドフェノール単独を含有した相当するポリマー組成物よ り、着色による黄色度がかなり低い。驚くべきことに、 この安定剤組成物は、必須量のエポキシド(例えば、米 国特許第4,722,955号に開示のエポキシ化合 物)が存在しなくても極めて効率的である、ということ も見いだされている。米国特許第4,722,955号 に開示されているように、エポキシ化合物は、ホスホナ イトやホスファイトの安定化効果を高める。しかしなが ら、米国特許第4,722,955号の開示内容とは反 対に、驚くべきことに、式(Ⅰ)のホスフィンとヒンダ ードフェノールとの組み合わせ物は、式(I)のホスフ イン、ヒンダードフェノール、およびエポキシ化合物の 組み合わせ物と比較して、少なくとも同等程度に効率的 であり、そして一般に、高温においてポリカーポネート

に着色安定性を付与するという点でより一層効率的であ 50

る、ということが見いだされている。

【0012】本発明のポリカーボネート組成物中に使用される安定剤組成物は、(a) 一般式

P R 1 R 2 R 3 (I)

(式中、R', R', およびR'は、互いに独立にアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アリールアルキル基、あるいは芳香環が1つ以上のハロゲンおよび/または1つ以上のアルキル基もしくはアルコキシ基で置換されているアリール基である)で示されるホスフィンを含有している。

【0013】基R', R', およびR'は、同一でも異なっていてもよい。

【0014】アルキル基については、1~18個(好ましくは1~12個)の炭素原子を有するものが好ましく、例えば、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、またはオクタデシル基等がある。アルキル基は、直鎖であっても枝分かれ鎖であってもよい。

【0015】シクロアルキル基については、5個または6個の炭素原子を有するもの(例えばシクロベンチル基やシクロヘキシル基)が好ましい。

【0016】アリール基については、6~14個の炭素原子を有するもの(例えばフェニル基やナフチル基)が好ましい。アリール基は、上記アルキル基の1つ以上、および/または1つ以上のハロゲン(例えばフッ素、塩素、もしくは臭素)、および/または1つ以上のアルコキシ基で置換されていてもよい。アルコキシ基が存在する場合、アルコキシ基は1~6個の炭素原子を有するものが好ましく、例えばメトキシ基、エトキシ基、nープトキシル基、secープトキシル基、またはtertーブトキシル基等がある。置換されている場合、アリール基は、1つ、2つ、または3つの置換基で置換されているのが好ましい。

【0017】アリールアルキル基に関しては、アルキル 基は上記のアルキル基が好ましく、また好ましいアリー ル基はフェニルである。好ましいアリールアルキル基は 40 ペンジル、ブチルフェニル、またはトリルである。

【0018】式(I)で示される好ましいホスフィンとしては、トリエチルホスフィン、トリブチルホスフィン、トリプロピルホスフィン、トリアミルホスフィン、トリオクチルホスフィン、ジメチルフェニルホスフィン、ジブチルフェニルボスフィン、ジフェニルズチルホスフィン、ジフェニルブチルホスフィン、ジフェニルオクタデシルホスフィン、トリフェニルカクタデシルホスフィン、トリフェニル)ホスフィン、トリーpートリルホスフィン、トリーフェニル)ホスフィン、トリナフチルホスフィ

ン、トリ (p-クロロフェニル) ホスフィン、トリ (p - フルオロフェニル) ホスフィン、ジフェニルペンジル ホスフィン、ジフェニル- (p-ヒドロキシフェニル) ホスフィン、ジフェニル-1, 4-ジヒドロキシ-2-ホスフィン、およびフェニルナフチルベンジルホスフィ ン等がある。式(I)で示される最も好ましい化合物は トリフェニルホスフィンである。

【0019】安定剤組成物は、式(I)のホスフィンの 1種以上を含有してもよい。式(I)のホスフィンおよ びこれらのホスフィンを製造する方法は、当業界にはよ く知られている。

【0020】安定剤組成物はさらに、1種以上のヒンダ ードフェノールを含む。"ヒンダードフェノール"とい う表現は、当業界では一般的に知られている。ヒンダー ドフェノールは種々のポリマー(例えば塩素化ポリエチ レン、PVC、およびポリスチレン) に対する有用な酸 化防止剤であることがよく知られている。ヒンダードフ ェノールとそれらの使用法については、ウルマンによる 「エンサイクロペディア・オブ・インダストリアルケミ ストリー, Vol. 3, "酸化防止剤", 95~98ペ 20 R', R', およびR'はヒドロキシル基に対してオルト ージ, 第5版, 1985年, VCH Verlagsg esellschaft mbH」および「エンサイク ロペディア・オブ・ポリマーサイエンス・アンド・エン ジニアリング, Vo1. 2, "酸化防止剤", 75~9 1ページ, 1985年, John Wiley & S ons, Іnc」に説明されている。ヒンダードフェノ ールを合成する方法も、当業界においてよく知られてい る。

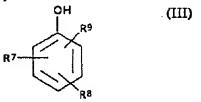
【0021】好ましいヒンダードフェノールは式(I I)

で示されるヒンダードフェノールであり、このとき R^4 , R^3 , および R^4 はそれぞれ独立に、 $C_{1\sim 1}$ アルキ ル基、C_{1~},ヒドロキシアルキル基、またはC_{1~},アル コキシ基であり、例えば、メチル基、エチル基、n-プ ロピル基、イソプロビル基、n-ブチル基、イソプチル 基、tert‐ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヒ ドロキシメチル基、ヒドロキシエチル基、ヒドロキシプ ロビル基、メトキシ基、エトキシ基、またはプロポキシ ル基等がある。

【0022】一般には少なくとも1つの基、好ましくは 少なくとも2つの基が、式(II)の分子に対して立体 障害を与えなければならない。基R', R', およびR'

のうちの少なくとも1つがイソブチルまたは t e r t -ブチルであるのが好ましく、少なくとも2つがイソブチ ルまたはtert-ブチルであるのがさらに好ましい。 式(II)のヒンダードフェノールの好ましい例として は、2,6-ジーtert-プチルー4-メチルフェノ ール、2,6-ジ-tert-ブチル-4-sec-ブ チルフェノール、4-(ヒドロキシメチル)-2,6-ジーtertープチルフェノール、および2,6-ジー tert-ブチル-4-メトキシフェノール等がある。 【0023】他の好ましいヒンダードフェノールは式 (III)

【化2】



で示されるヒンダードフェノールであり、このとき 位とパラ位に配置されており、R'はC_{1~}アルキル基 であり、R⁴はC_{1~4}アルキル基、または1つ以上のエ ステル、エーテル、アミド、アミン、ホスホナイト、ホ スホネート、チオエステル、および/またはチオエーテ ル官能価を含んでいて、且つ最大24個まで(好ましく は最大12個まで)の炭素原子を有する基(例えば、-CH:-CH:-C(O)-O-C::H:, 基または-CH $_{1}-S-C_{1}H_{11}$) であり、そして R^{3} は、1つ以上のエ ステル、エーテル、アミド、アミン、ホスホナイト、ホ 30 スホネート、チオエステル、および/またはチオエーテ ル官能価を含んでいて、且つ最大24個まで(好ましく は最大12個まで)の炭素原子を有する基(例えば、- $CH_1 - CH_1 - C(O) - O - C_{11}H_{11}$ 基または- CH,-S-C,H,,) である。

【0024】R'またはR'、あるいはこれらの両方がC 1~1アルキル基であるとき、これらはメチル基、エチル 基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、 イソブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、また はヘキシル基であるのが好ましい。

【0025】式(III)のヒンダードフェノールの好 ましい例としては、オクタデシル3, 5-ジ-tert - プチル-4-ヒドロキシヒドロシンナメート (イルガ ノックス1076として市販)、2-メチル-4、6-ビス((オクチルチオ)-メチル)-フェノール(イル ガノックス1520として市販)、2,6-ジーter t-ブチル-4-(ジメチルアミノメチル)フェノー ル、および3,5-ジーtertープチルー4ーヒドロ キシベンジル・ジ-0-エチルホスホネート (イルガノ ックス1222として市販)などがある。

50 【0026】他の好ましいヒンダードフェノールは2つ

のフェノール性ヒドロキシル基を含み、例えば式 (IV)

で示されるヒンダードフェノールであり、このとき R'', R'', R'', およびR''はそれぞれ独立にC,~。 アルキル基(例えば、メチル基、エチル基、n-プロピ ル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、 tertープチル基、ペンチル基、またはヘキシル基) であり、そして R^{14} は、 $1\sim12$ 個(好ましくは $1\sim6$ 個、さらに好ましくは1~4個)の炭素原子を有する直 鎖状または枝分かれ鎖状のアルキレン基(例えば、メチ レン、エチリデン、またはプチリデン)、あるいは1つ 以上のエステル、エーテル、アミド、アミン、ホスホナ イト、ホスホネート、チオエステル、および/またはチ オエーテル官能価を含み、かつ最大18個(好ましくは 最大12個)までの炭素原子を有する二価の基〔例え t, $-CH_1 - CH_1 - C$ (O) $-O - CH_1 - CH_1 - O$ $-CH_{1}-CH_{1}-O-CH_{1}-CH_{1}-O-C$ (O) -C $H_1 - CH_1 - CH_1 - CH_1 - C(O) - O - (CH_1 - CH_2)$ (-), -O-C (O) $-CH_{1}-CH_{1}-$, $-CH_{1}-C$ $H_{i}-C$ (O) $-NH-(CH_{i}-)$, -NH-C (O) $-CH_1-CH_1-$, $\pm ttilde CH_1-CH_1-C$ (O) -NH-NH-C (O) $-CH_{1}-CH_{2}-$] $rac{1}{2}$ $rac{1}{2}$ 【0027】基R'', R'', R'', およびR''の通常は

【0027】基R'', R'', R'', およびR''の通常は少なくとも2つ(好ましくは4つ)が、式(IV)の分子に対して立体障害を与えなければならない。基R'', R'', R'', およびR''のうちの少なくとも1つがイソ

で示されるヒンダードフェノールであって、このとき R '', R'', R'', および R''はそれぞれ独立に C '~ ' アルキル基 (例えば、メチル基、エチル基、ロープロピル基、イソプチル基、イソプチル基、イソプチル基、 で e r t ーブチル基、ペンチル基 またはヘキシル基) で e r t ーブチル基 (好ましくは 1 ~ 6 個、さらに好ましくは 1 ~ 4 個)の炭素原子を有する直鎖状または好ましくは 1 ~ 4 個)の炭素原子を有する直鎖状またまたはガチリデン、またはブチリデン)、あるいは 1 つ以上のエステル、エーテル、チオエーテル、アミド、および/テル、エーテル、チオエーテル、アミド、および/マミン官能価を含み、かつ最大 1 8 個 (好ましくは

プチルまたはtert-ブチルであるのが好ましく、小 なくとも2つがイソプチルまたは t e r t - プチルであ るのがさらに好ましい。式(IV)の好ましいヒンダー ドフェノールとしては、2,2'-エチリデンビス $(4, 6-\vartheta-tert-\Im F \nu J x J - \nu)$, (2,2'-メチレンピス (4-エチル-6-tert-ブチ ルフェノール)、2,2'-メチレンビス(4-メチル レンピス〔4-メチル-6-(1-メチルシクロヘキシ 10 ル)] フェノール、4, 4'-ブチリデンピス (6-t ertープチルー3ーメチルフェノール)、4,4'-メチレンピス(2,6-ジーtert-ブチルフェノー ル)、N, N'-1, 6-ヘキサメチレンビス-3-(3, 5-ジーtert-プチルー4-ヒドロキシフェ ニル)プロピオンアミド(イルガノックス1098とし で市販)、1,6-ヘキサメチレンピス(3,5-ジー tertープチルー4-ヒドロキシヒドロシンナメート (イルガノックス259として市販)、トリエチレング リコールピス〔3-(3-tert-ブチル-4-ヒド ロキシ-5-メチルフェニル)}プロピオネート(イル ガノックス245として市販)、N,N'ービス(3, 5-ジーtert-プチルー4-ヒドロキシヒドロシン ナモイル) ヒドラジン (イルガノックスMD1024と して市販)、ニッケルビス〔〇-エチル(3,5-ジー tert-プチルー4-ヒドロキシベンジル) ホスホネ ート、およびカルシウムビス (O-エチル (3.5-ジ -tert-プチル-4-ヒドロキシベンジル) ホスホ ネート(イルガノックス1425として市販)などがあ

【0028】他の好ましいヒンダードフェノールは式 (V)

【化4】

大12個)までの炭素原子を有する二価の基〔例えば、 $-CH_1-CH_1-C$ (O) $-O-CH_1-CH_1-CH_1$ -CH $1-CH_1-CH_1-CH_1$ であり、そしてnは0または1である。

【0029】基R'', R'', R'', およびR''のうちの一般には少なくとも2つが、好ましくは4つが式(V)の分子に対して立体障害を与えなければならない。基R'', R'', およびR''の少なくとも1つがイソブチルまたはtertーブチルであるのが好ましく、少なくとも2つがイソブチルまたはtertーブチルであるのがさらに好ましい。好ましいヒンダードビスフェノー

【0030】他の好ましいヒンダードフェノールとして は、テトラキス〔メチレン(3,5-ジーtertーブ チルー4-ヒドロキシヒドロシンナメート)] メタン (イルガノックス1010として市販)、1,3,5-トリメチル-2, 4, 6-トリス(3', 5'-ジ-t ertープチルー4'ーヒドロキシベンジル) ベンゼン (イルガノックス1330として市販)、1,3,5-トリス (3, 5-ジーtert-ブチルー4-ヒドロキ シベンジル) イソシアヌレート、1, 1, 3-トリス (5-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-2-メチル フェニル) プタン、1, 1, 5, 5-テトラー (5-t ertープチルー4ーヒドロキシー2ーメチルフェニ ル)ペンタン、またはエチレングリコールービスー 〔3, 3-ビス- (3'-tert-プチル-4'-ヒ ドロキシフェニル) - プチレート) 等のヒンダードポリ フェノール; 2, 2-ビス-(3, 5-ジ-tert - プチル-4-ヒドロキシベンジル) - マロン酸-ジオ クタデシルエステル等のヒドロキシベンジル化合物: $\beta = (3, 5 - \mathcal{Y} - t e r t - \mathcal{I} + \mathcal{Y} - 4 - t + c r t - \mathcal{I})$ フェニル)プロピオン酸とアルコール(例えば、オクタ デカノールやペンタエリスリトール) とのエステル; 3, 9-ピス- (3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) -2, 4, 8, 10-テトラーオ キサスピロー〔5,5〕-ウンデカン等のスピロ化合 物;などがある。

【0031】ヒンダードフェノールは、好ましくは式 (VI)

で示される有機ホスファイトとブレンドしてもよく、このときR とR はそれぞれ独立に、式(II)におけるR とR に対して規定したのと同じ意味を有する。ヒンダードフェノールと有機ホスファイトとの重量比は好ましくは $1:4\sim4:1$ であり、さらに好ましくは $2:1\sim1:2$ であり、そして最も好ましくは約1:1 である。ヒンダードフェノールと有機ホスファイトとのブレンド物は、式(I)のホスフィンと組み合わせて使用される。

【0032】本発明を実施する上で最も好ましいヒンダードフェノールとしては、テトラキス〔メチレン(3,

10

【0033】本発明の安定剤組成物は通常、(a) ホス 10 フィンと(b) ヒンダードフェノールを0.1:1~1 0:1の重量比にて、好ましくは0.2:1~5:1の 重量比にて、さらに好ましくは0.25:1~2:1の 重量比にて、そして最も好ましくは0.3:1~1:1 の重量比にて含む。

【0034】本発明の安定剤組成物は実質的にエポキシドを含んでいない。このことはつまり、エポキシ化合物が存在しているとしても、安定剤組成物が75ppm未満(好ましくは50ppm未満、さらに好ましくは10ppm未満)のエポキシ化合物しか含有していないということを意味している。測定しうるいかなる量のエポキシ化合物も含有しないのが最も好ましい。

【0035】本発明の安定剤組成物は、(a)ホスフィンと(b)ヒンダードフェノールとを公知の方法でプレンドすることによって作製することができる。プレンド温度は重要なことではない。室温が最も適切であるが、室温より低くても高くても問題ない。

【0036】本発明の安定剤組成物は、ポリカーボネー トを着色が起こらないよう安定化するのに極めて有用で ある。ポリカーボネートは必要に応じて、ABS (アク リロニトリル/ブタジエン/スチレン) ポリマー、ポリ アルキレンテレフタレート(例えばポリエチレンテレフ タレート)、ポリスチレン、ポリアリーレンスルホン、 またはポリオレフィンとプレンドされる。好ましいポリ オレフィンは、ポリエチレン、エチレンコポリマー (例 えば、エチレン/プロピレンコポリマーやエチレン/ア クリレートコポリマー)、ポリプロピレン、ポリブテ ン、ポリイソプテン、またはポリメチルペンテンであ る。これらのポリマーは、当業界ではよく知られている ものである。上記ポリマーの1種以上とポリカーボネー トとのプレンド物は、ポリマー混合物のトータル重量を 基準として、通常は少なくとも50%、好ましくは少な くとも70%、さらに好ましくは少なくとも90%のボ リカーポネートを含む。

【0037】適切なポリカーポネートが、米国特許第4,722,955号における第2欄6~42行と該特許中に引用されている文献に記載されている。本発明のポリマー組成物中に存在する熱可塑性ポリカーポネートは一般には、ジフェノール(例えば、ビスフェノールAおよび/またはビスヒドロキシフェニルフルオレン)とホスゲンもしくは炭酸ジエステルとを反応させることに

よって得られるポリ縮合物である。非置換のジヒドロキシジアリールアルカンに加えて、アリール基がヒドロキシル基に関してオルト位および/またはメタ位にメチル基やハロゲン原子を有するジヒドロキシジアリールアルカンも適切である。ポリカーポネートの出発原料として有用である適切なジフェノールの例が、米国特許第4,627,949号の第2欄第68行~第3欄第22行に記載されている。ポリカーポネートは、ピスフェノールAとホスゲンから製造するのが最も好ましい。本発明のポリマー組成物は、透明な芳香族ポリカーボネートを含有するのが好ましい。

【0038】種々のポリカーボネートとそれらの製造法については、当業界ではよく知られている。ポリカーボネートは、例えば、公知の界面二相法、均質有機溶液法、および/または溶融法によって製造することができる。米国特許第4,092,288号は、第4欄第4~68行と実施例1において芳香族ポリカーボネートとそれらの製造法を開示している。これとは別に、ポリカーボネートは、ジフェニルカーボネートまたはジメチルカーボネートからエステル交換反応によって製造すること 20もできる。

【0039】枝分かれしたポリカーボネートも適切である。ポリカーボネートが枝分かれされる場合、ポリカーボネートは、好ましくはポリカーボネートの0.01~3重量%(さらに好ましくは0.05~2重量%)の枝分かれ剤(branching agent)を含有する。枝分かれポリカーボネート、それらの製造法、および適切な枝分かれ剤が、例えば米国特許第3,544,514号、ヨーロッパ公開特許出願EPーAー0,411,433号に引用の文献中に記載されている。好ましい枝分かれ剤は1,1,1ートリス(4ーヒドロキシフェニル)エタンである。

【0040】ポリカーポネートは、好ましくは10,000~200,000の、さらに好ましくは15,000~100,000の、そして最も好ましくは17,000~45,000の数平均分子量を有する。

【0041】ポリカーポネートの末端基は同一でも異なっていてもよい。最も好ましい末端基は、pーtertープチルフェニル、pーtertーオクチルフェニル、またはフェニルである。ポリカーボネートの架橋に導くことのできる末端基(例えばアリールシクロプテン末端のカーポネートポリマー)が特に有用である。本発明はこれらの例に限定されない。

【0042】本発明のポリマー組成物は、熱可塑性ポリマーの重量を基準として、好ましくは0.001~2重なの、さらに好ましくは0.01~0.5重量%の、 として最も好ましくは0.02~0.1重量%のホスフロン(a) と、好ましくは0.001~2重量%の、さなアルキルとされたアクリレートを共重合は分に好ましくは0.001~2重量%の、さなせることができる。アクリレートをアルキル化する場合に好ましくは0.05~0.5重量%の、そして最もいる。アクリレートは好ましくは $C_{1^{-1}}$ アルキル基を、さたのでは、アクリレートは好ましくは $C_{1^{-1}}$ アルキル基を、さたのでは、アクリレートは好ましくは $C_{1^{-1}}$ アルキル基を、さたのでは、アクリレートは好ましくは $C_{1^{-1}}$ アルキル基を、さたのでは、アクリレートは好ましくは $C_{1^{-1}}$ アルキル

好ましくは $0.1 \sim 0.3$ 重量%のヒンダードフェノール(b)を含有する。

【0043】安定剤組成物は、本発明のポリマー組成物が光拡散剤(好ましくは有機光拡散剤)を含有しているときに、特に有効である。光拡散剤は一般に、透明用リカーポネート中に光散乱特性を導入するために使用される。光拡散剤を含有したポリマー組成物は電気が上で、カーボネートのプレン・スクリーンとののの要素において、プロジェクション・スクリーンとのの明光をしたがある。しかながらなことに改ったののののでは、熱および/または酸素に対してポポートのプレンド物が高温で造形品に加工されると、もりは着色した生成物が得られ、ポリマーの溶融流量の結果、生成物の機械的安定性が低下する。

【0044】驚くべきことに、(a) ホスフィンと(b) ヒンダードフェノールの前記組み合わせ物は、光 拡散剤をポリカーボネート中に配合したときでも、ポリカーボネートを着色が起こらないよう安定化するのに極めて有効である、ということが見いだされた。

【0045】ポリマー組成物が光拡散剤を含有する場合、ポリマー組成物は光拡散剤を、ポリカーボネートの重量を基準として通常は0.1~10重量%、好ましくは0.2~5重量%、さらに好ましくは0.5~3重量%の量にて含有する。

【0046】本発明のポリマー組成物は、好ましくは有 機光拡散剤を含有し、さらに好ましくは架橋したホモポ リマーもしくはコポリマーを含有する。公知の有用な光 拡散剤の代表的なものは、1~90重量%のシクロヘキ シルマレイミドと99~10重量%のスチレンからな る、4~100ミクロンの平均直径を有する球状の架橋 コポリマーである。他の有用な光拡散剤は、0.5~1 00ミクロン(好ましくは1~20ミクロン)の平均直 径を有するポリ(メチルメタクリレート)樹脂である。 【0047】本発明のポリマー組成物における最も好ま しい光拡散剤は、少なくとも15重量%の、好ましくは 20~80重量%の、さらに好ましくは25~60重量 %の必要に応じてアルキル化されたアクリレートの重合 物、を含有した架橋したホモポリマーもしくはコポリマ ーである。必要に応じてアルキル化されたアクリレート を共重合させる場合、以下に記載のモノマーの1種以上 を共重合に使用するのが好ましい:アレーン (例えば、 スチレンまたはメチルスチレンやエチルスチレンのよう なアルキルスチレン);オレフィン(例えばブタジエ ン);アクリロニトリルもしくはマレイミド。2種以上 の必要に応じてアルキル化されたアクリレートを共重合 させることができる。アクリレートをアルキル化する場

らに好ましくはC,~,アルキル基を含む。好ましいアル キルアクリレートは、メチルアクリレート、エチルアク リレート、およびプチルアクリレートである。

【0048】このような有機光拡散剤とそれらの製造法 は一般によく知られている。例えば、ドイツ公開公報第 2146607号は、0.5~30ミクロンの粒径を有 する球状の架橋アクリレートを、例えばアクリル系誘導 体、スチレン、塩化ビニル、または酢酸ビニルから得ら れる可溶性の非架橋ポリマーの連続相中に分散させる、 ということを開示している。

【0049】ヨーロッパ公開特許出願0,269,32 4号に記載の有機光拡散剤を本発明のポリマー組成物中 に配合するのが最も好ましい。この光拡散剤は、2~1 5ミクロンの平均直径を有するコアー/シェル形態構造 の粒子(その粒径分布は、粒子の少なくとも90重量% が平均粒子直径の±20%以内である)、ゴム質アルキ ルアクリレートポリマーのコアー〔アルキル基は2~8 個の炭素原子を有し、コアーのトータル重量を基準とし て0~最大5%の架橋剤、および0~最大5%のグラフ トリンカー (graft-linker) と共に共重合 されている〕、および1種以上のポリマーシェルを含 む。シェルは、粒子の重量の5~40%を構成する。ゴ ム質のアルキルアクリレートポリマーは、アルキルアク リレートと最大50%までの1種以上の共重合可能なビ ニルモノマー(好ましくはモノビニルモノマーであり、 例えばアルキルメタクリレートおよび/またはスチレン 等のビニルアレーン)とのコポリマーであるのが好まし い。すべてのシェルまたは最も外側のシェルは、アルキ ルメタクリレート、ピニルアレーン、ビニルカルボキシ レート、および/またはアルキルアクリレートのポリマ ーであるのが好ましい。コアー/シェル形態構造の粒子 を含んだ光拡散剤とその製造法についてのさらなる詳細 は、ヨーロッパ特許出願0,269,324号に開示さ れている(該特許出願の開示内容を参照のこと)。

【0050】有機光拡散剤の平均粒径は、一般には0. 1~100ミクロンであり、好ましくは1~15ミクロ ンである。粒子の形状は球状であるのが好ましい。

【0051】本発明のポリマー組成物は、必要に応じて 添加剤(例えば、蛍光増白剤もしくは蛍光染料、顔料も しくは着色剤、粘着性付与剤、離型剤、耐衝撃性改良 剤、および充填剤など)を含有してもよい。こうした任 意の添加剤については、当業界においてよく知られてい る。本発明のポリマー組成物は、蛍光増白剤もしくは蛍 光染料を含む場合には、これらの薬剤を0.01~3重 量%の量にて含有するのが好ましい。 顔料もしくは着色 剤が存在する場合、これらの薬剤は0.0001~5重 量%であるのが好ましい。好ましい離型剤は長鎖脂肪酸 のエステルであることが知られており、これらの好まし い配合量は0.01~2重量%である。上記のパーセン ト値はいずれも、ポリマー組成物中の熱可塑性ポリマー 50 の重量を基準としている。本発明のポリマー組成物は他 の酸化防止剤および/または紫外線安定剤 (例えば、ホ スファイト、ハイポホスファイト、およびホスホナイト 等)を含有してもよく、これらの薬剤はポリカーポネー トの製造時、または有機光拡散剤の製造時に加えられ る。好ましいホスファイトは、前記の式VIで示される ホスファイトである。

【0052】本発明のポリマー組成物を作製するには、 有効量の(a)ホスフィンと(b)ヒンダードフェノー ルをポリカーボネートと、そして必要に応じてさらなる 熱可塑性ポリマーと混合する。(a)ホスフィンと (b) ヒンダードフェノールは、これらの混合物をポリ カーポネートと、そして必要に応じてさらなる熱可塑性 ポリマーとブレンドする前に、予備混合してもよい。こ れとは別に、(a) ホスフィンと(b) ヒンダードフェ ノールは、ポリカーボネートと別々に混合してもよい。 (a) ホスフィンと(b) ヒンダードフェノールは、ポ リカーポネートに対して同時に加えてもよいし、あるい は逐次に加えてもよい。逐次に加える場合には、先ず (a) ホスフィンを、次いで(b) ヒンダードフェノー ルを加えるか、あるいはその逆でもよい。(a)ホスフ ィンと(b)ヒンダードフェノールの添加前、添加後、 あるいは添加と同時に、1種以上の任意の添加剤(例え ば、前記の光拡散剤など)を熱可塑性ポリマーと混合し てもよい。混合温度はあまり重要なことではない。最も 適切なのは室温であるが、これより低い温度も高い温度 も有用である。しかしながら、熱可塑性ポリマーをグラ ニュールやペレットに加工する前に、(a)ホスフィン と(b)ヒンダードフェノールをポリカーボネートおよ び必要に応じてさらなる熱可塑性ポリマー(光拡散剤等 の任意の添加剤を含有していてもよい)と混合するのが 望ましい。 (a) ホスフィンと (b) ヒンダードフェノ ールは、ポリカーボネートが高温にて加工または配合工 程に付される前に混合するのが最も好ましい。(a)ホ スフィン、(b)ヒンダードフェノール、および任意の 添加剤を熱可塑性ポリマーと共に分散またはミキシング する仕方は重要なポイントではない。しかしながら選定 されるプロセスは、すべての添加剤がポリカーポネート 全体にわたって充分に分散されるようなものでなければ 40 ならない。好ましいミキシング装置としては、ミキシン グロール、リポンプレンダー、ドウミキサー、およびバ ンパリーミキサー等がある。公知の押出法によって、混 合物をグラニュールやペレットに加工することができ る。混合物を押出機に供給し、ストランドに押し出し、 次いでこれを加工してペレットやグラニュールにする。 好ましい方法は不揮発化押出法(devolatili zing extrusion process) であ り、これについては米国特許第4,627,949号に 一般的に示されている。押出は、好ましくは200~3 90℃の温度で、さらに好ましくは230~380℃の

温度で、そして最も好ましくは260~370℃の温度

【0053】ペレットやグラニュールは、一般的に知ら れている方法(例えば、圧縮成形法、射出成形法、およ び注入成形法など)にて造形品にすることができる。好 ましい加工方法は不揮発化射出成形法であり、これにつ いては米国特許第4,627,949号に一般的に説明 されている。射出成形は、好ましくは200~380℃ の温度で、さらに好ましくは230~370℃の温度 で、そして最も好ましくは260~370℃の温度で行 10 われる。造形品の例としては、シートやランプカバー等 がある。

【0054】本発明の造形品の黄色度指数は、式(I) のホスフィンのみを含有、ヒンダードフェノールのみを 含有、あるいはホスフィン、ヒンダードフェノール、お よびエポキシ化合物の組み合わせ物を含有した、公知の 対応した造形品の黄色度指数の好ましくは最大約90% であり、さらに好ましくは最大約85%であり、そして 最も好ましくは最大約80%である。

に説明するが、本発明の範囲がこれらの実施例によって 限定されることはない。特に明記しない限り、部とパー セントはそれぞれすべて重量部および重量%である。

【0056】<u>実施例1~4および比較例A~H</u> これら実施例の組成物を作製するために、下記のような 成分を使用した。

【0057】ポリカーボネート組成物: いずれの実施 例においても、ピスフェノールAとホスゲンの界面重縮 合によって製造した乾燥ポリカーポネートを使用した。 ポリカーポネートの溶融流量は3.8である。本組成物 30 は、ポリカーボネートの他に、粘着性付与剤としての1 000ppmのセチオール(商標)、紫外線安定剤とし ての3500ppmのチヌピン234 (商標)、蛍光増 白剤としての1150ppmのユービテックス(商 標)、および1%の光拡散剤(下記)を含む。添加剤の 量はいずれも、ポリカーボネートの重量を基準としてい

ィン (TPI)

<u>ヒンダードフェノール(b)</u>: オクタデシル・3, 5 40 -ジーtert-プチル-4-ヒドロキシヒドロシンナ メート〔イルガノックス1076(商標)として市販〕 〔別の命名法によれば、本化合物は、ステアリルー3 (3', 5'-ジーtert-ブチルー4-ヒドロキシ フェニル)プロピオネートと命名されている。〕

<u>PEPQ</u>: 比較のため、テトラキス-(2, 4-ジtertープチルフェニル) ピフェニレンージホスホナ イト〔イルガホスーPEPQ(商標)として市販〕を使 用した。本化合物は、熱分解や着色を起こさないようポ リカーポネートを安定化させるのに有用である。

【0059】光拡散剤 I: ポリ (ブチルアクリレー ト) のコアーとポリ (メチルアクリレート) のシェルを 有するポリマー。このポリマーは、ローム・アンド・ハ ース社からパラロイド (Palaloid) EXL51 37の商標で市販されている。

【0060】<u>光拡散剤II</u>: 6%の架橋剤を含み、8 ミクロンの平均粒径を有する架橋ポリ(メチルメタクリ レート)。このポリマーは、セキスイ・プラスチック社 からMBX K-8の商標で市販されている。光拡散剤 IIを使用する場合、さらに150ppmの二酸化チタ ンをポリカーボネート組成物中に配合する。

【0061】<u>光拡散剤 I I I</u>: 二相のアクリレート/ スチレンポリマー。本ポリマーは艶消剤として広く使用 されており、デグッサ社からデグッサOP278の商標 で市販されている。

【0062】実施例と比較例のすべてにおいて、上記の 【0055】以下に実施例を挙げて本発明をさらに詳細 20 ポリカーボネート組成物に、下記表に記載の量の安定剤 または安定剤組成物を混合した。表記されているppm はポリカーポネートの重量を基準としている。混合物を 365℃の温度で押し出してペレットにした。押出は、 ガス抜きされている状態にて行われる(300rpm、 60~70%トルク)。押出後のペレットの溶融流量を 測定した。ペレットを300℃にて射出成形して、厚さ 3.2mmのプラックとした。黄色度指数、全体として の光透過率、およびプラックの光拡散度を測定した。

【0063】ASTM D 1238-88 にしたが って溶融流量を測定した。

【0064】ポリカーボネート組成物の加工後に溶融流 量が実質的に増大したことは、ポリマーの平均分子量が 減少したことを示している。

【0065】ASTM D 1925-70 にしたが って黄色度指数 (YI) を測定した。

【0066】黄色度指数は、ポリカーポネート組成物の 着色の程度を示している。 指数の値が小さくなるほど、 着色によるポリカーボネート組成物の黄色度は低くな

【0067】ASTM D-1003 にしたがって全 光透過率と光拡散率を測定した。

【0068】実施例1~3と比較例A~Fを第1のシリ ーズとして実施した。得られた結果を下記の表Ⅰに示

[0069]

【表1】

1.8

表Ⅰ

比較例と	光拡散	TPI	イルガノックス1076	PEPQ	溶融	黄色度	全透過	光拡散
実施例	剤	(ppm)	(ppm)	(ppm)	流量	指数	率 (%)	率 (%)
A	I	1000			4. 9	8. 0	64. 3	53. 3
B	I	2000			5. 2	8. 3	64. 5	53. 4
С	I		2000		4. 2	8. 4	63. 5	52.6
1	Ι	500	1500		4. 6	6. 7	63. 7	52.7
D	I			1000	5. 9	9. 0	59. 7	49. 2
E	II	1000			5. 0	11.6	60.9	50. 3
2	II	500	1500		4. 6	10.5	63. 5	52, 6
F	III	1000			4. 7	11. 0	89. 6	39. 8
3	III	500	1500		4. 4	9.8	91. 4	39. 3

実施例1と比較例A~Cとを比較することにより、式 (I) のホスフィンとヒンダードフェノールとの組み合 わせ物のほうが、式(I)のホスフィン単独またはヒン ダードフェノール単独より、ポリカーポネート組成物の 着色をはるかに効果的に防止していることがわかる。実 施例1のポリカーボネートシートの黄色度指数は、比較 20 例A, B, およびCのポリカーポネートシートの黄色度 指数よりかなり小さい。

【0070】黄色度指数に関して、比較例Aの結果は比 較例 B の結果より良好である。したがって、実施例 2 と 3 における安定剤組成物は、1000ppmのTPI

(安定剤として)と同等である。2つの比較、すなわち (a)比較例Eと実施例2との比較、および(b)比較 例 F と実施例 3 との比較により、着色を防止する上での ホスフィンとヒンダードフェノールとの相乗効果は、有 機光拡散剤の種類には依存しないことがわかる。

【0071】第2のシリーズの実験においては、実施例 4 および比較例GとHを実施した。得られた結果を下記 の表IIに示す。

[0072]

【表2】

表Ⅱ

比較例と	光拡散	TPI	イルボノックス1076	PEPQ	溶融	黄色度	全透過	光拡散	
実施例	剤	(ppm)	(ppm)	(ppn)	流量	指数	率 (%)	率 (%)	
4	I .	500	1500		4.6	6.8	65. 3	55. 1	
G	I	500			4.7	7. 7	64.8	54. 3	
H	I	500		500	5. 6	8.3	64. 6	54. 2	

実施例4と比較例G, Hとを比較することにより、この 場合も、ポリカーボネート組成物に対するホスフィンと ヒンダードフェノールとの相乗効果が示されていること がわかる。実施例4にしたがって作製されたポリカーボ ネートプラックは、比較例G、Hにしたがって作製され たポリカーボネートプラックより実質的に低い黄色度指 数を有する。3枚のポリカーボネートシートの目視検査 により、実施例4のシートが他の2枚のシートより無色 40 3.3であった。得られた結果を下記の表 IIIに示 透明であることがわかる。比較例Hは、トリフェニルホ スフィンとジホスホナイト(例えばイルガホス-PEP Q)との組み合わせ物を使用したときには相乗効果は達 成されない、ということを示している。トリフェニルホ

スフィンとイルガホス-PEPQとを組み合わせて使用 した場合、得られたポリカーポネートシートは、トリフ エニルホスフィンのみを使用した場合に比べて着色状態 がかなり悪い(すなわち、黄色度指数がより大きい)。 【0073】第3のシリーズの実験においては、実施例 5と比較例 I ~ K を実施例 1 ~ 4 の場合と同様の仕方で 行った。但し、使用したポリカーポネートの溶融流量は す。

[0074]

【表3】

表Ⅲ

比較例と	光拡散	TPI	イルガノックス1076	PEPQ	溶融	黄色度	全透過	光拡散
実施例	剤	(ppm)	(ppa)	(mgq)	流量	指数	率 (%)	率 (%)
I	I		500		3. 9	7.5	65.0	54. 5
, J	I		1000		3. 9	8.1	65. 6	55. 0
K	I		1500		4. 0	8. 1	65. 2	54. 7
5	I	500	1500		4. 3	5. 8	65. 4	54. 9

表IIIから、ヒンダードフェノールのレベルを増大さ 10 行った。比較例Lにおいては、さらに1500ppmの せると、トリフェニルホスフィンと組み合わせて使用し ていない場合には、黄色度が増大することがわかる。比 較例I~Kにしたがって作製したプラックはいずれも、 実施例 5 にしたがって作製したプラックより実質的に高 い黄色度指数を示している。

【0075】実施例6と比較例しを、別個のシリーズに て、但し実施例5と比較例I~Kの場合と同様の仕方で エポキシ化大豆油(ESO)を、ポリカーポネート組成 物および安定剤組成物と混合した(配合量は、米国特許 第4,722,955号の実施例1に記載の量と同 等)。得られた結果を下記の表IVに示す。

[0076]

【表4】

表Ⅳ

比較例と	光拡散	ΤΡΙ	イルオノックス1076	PEPQ	溶融	黄色度	全透過	光拡散
実施例	剤	(ppm)	(ppm)	(ppm)	流量	指数	率 (%)	率 (%)
L	I	500	1500	1500	4.3	6, 3	65. 8	55. 2
6	I	500	1500		4.3	5. 6	65.4	54, 9

比較例Lと実施例6にしたがって作製されたプラックを 目視にて調べることにより、比較例しのプラックのほう

が黄色度が高いことがはっきりわかる。

フロントページの続き

(72)発明者 ロビン・ジェフリー・リー アメリカ合衆国テキサス州 7 7 5 6 6, レ イク・ジャクソン,アスター・レイン 1 2 2